

**СТРАТЕГИИ КОВАЛЕНТНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ И ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ  
(КЛИК-РЕАКЦИИ)\***

Получение и дизайн гибридных материалов, в частности так называемых smart-materials (умных материалов), требует тонкой и контролируемой настройки на молекулярном уровне их структуры. Именно по этой причине такие гибкие и простые в реализации подходы, как электростатическое связывание и силы Ван-дер-Ваальса, уступают место более контролируемому подходу – образование ковалентных связей.

Сочетание неорганических материалов, существующих в наноразмерном состоянии (нанокристаллы, нанокластеры, наночастицы), и возможности их функционализации органическими молекулами различной природы (стабилизирующие и солубилизирующие лиганды, линкеры и др.) создает необходимую платформу для интенсивного развития стратегий молекулярного дизайна.

Несмотря на все многообразие органических производных, как правило, наибольшую ценность имеют синтетические пути, позволяющие привить на поверхности наночастицы следующие группы:  $-NH_2$ ,  $-SH$ ,  $-OR$ ,  $R-COH$ ,  $R-COOH$ ,  $R-Cl/Br$ ,  $R-N_3$ ,  $R=R$ ,  $R\equiv R$ . Результатом такой модификации является создание условий для дальнейшего ковалентного связывания таких терминальных групп с различными классами сложных органических молекул посредством стандартных протоколов: образование пептидных связей, альдиминная конденсация (основания Шиффа), реакции нуклеофильного замещения ( $S_N1$ ,  $S_N2$ ) с алкилгалогенидами; реакции циклоприсоединения (р. Дильса-Альдера) и азид-алкиновое циклоприсоединение (р. Хьюсгена); радикальная полимеризация по кратным связям; тиол-еновая реакция. Многие из этих реакций являются

«клик»-реакциями, то есть имеют высокие выходы продукта, полученного стереоселективно, с высокой скоростью, и обусловлены существенным уменьшением свободной энергии Гиббса системы.

Терминальные группы могут быть привиты на поверхность наночастиц посредством следующих реакций: органоалкоксилирование, органофосфонилирование, органосилилирование и через подобные им производные олова, мышьяка и др. Прививание таких групп, строго говоря, происходит за счет образования не простых ковалентных связей, а за счет координационных взаимодействий. Именно поэтому нанокластерные полиоксометаллаты (ПОМ), состав и форму которых можно гибко варьировать – от 2 до 30 атомов металла в простых ПОМ (Кеггин, Доусон, Андерсон и др. типы структур), и до 368 атомов в гигантских-ПОМ (кеплераты, тороиды и др., достигающих в размере нескольких нанометров), являются хорошей основой для разработки новых синтетических стратегий ковалентной модификации неорганических нанообъектов и для создания функциональных гибридных материалов.

Таким образом, в докладе будет произведен обзор как существующих стратегий модификации поверхности наночастиц для реализации подходов «клик»-химии, в частности в приложении к простым ПОМ, так и будут показаны новые результаты по функционализации Кеплерата  $\text{Mo}_{132}$  молекулами (3-аминопропил)триметоксисилана (АПТМС). После модификации нанокластер имеет стехиометрический состав  $\text{Mo}_{132}\text{Si}_{12\pm 1}$ . Разработанный нами подход к модификации поверхности Кеплерата является первым примером алкоксиллирования для гигантских-ПОМ и позволит существенно увеличить спектр гибридных материалов на их основе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-00177).*